Über die reduzierende Wirkung der Metallalkyle, insbesondere der Aluminium- und Boralkyle

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hermann Majert

aus Dillingen (Saar)

Marburg 1935

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Als Dissertation angenommen am 22. Februar 1934.

Berichterstatter: Professor Dr. Meerwein.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. März 1934.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter
dem Andenken meines Vaters!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554421_0005

Theoretischer Teil.

Vor längerer Zeit haben H. Meerwein und R. Schmidt[1] eine Methode zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen beschrieben, welche darin besteht, daß man auf die alkoholischen Lösungen dieser Verbindungen Aluminium-alkoholate oder Magnesium-halogen-alkoholate bei Zimmertemperatur oder in der Siedehitze einwirken läßt.

Die Reaktion besteht in ihrem Endeffekt in einem Austausch der Carbonyl- und Alkoholgruppe zwischen den beiden reagierenden Komponenten:

$$R \cdot CH{=}O + CH_3 \cdot CH_2OH \rightleftarrows R \cdot CH_2OH + CH_3CH{=}O.$$

Neben dieser Reduktion tritt bei den Aldehyden unter dem Einfluß des Alkoholats in mehr oder weniger großem Umfange eine Kondensation von zwei Aldehydmolekülen zum Säureester ein, eine Reaktion, die von Claisen[2] und Tischtschenko[3] eingehend untersucht worden ist und sich rein schematisch nach folgender Reaktionsgleichung abspielt:

$$2\,R \cdot CH{=}O \longrightarrow R \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot R.$$

Die Untersuchungen über den Mechanismus der durch Metallalkoholate bewirkten Reduktionen haben zu dem Ergebnis geführt, daß hierbei primär Molekülverbindungen

---

[1] A. **444**, 221 (1925).
[2] Claisen, B. **20**, 646 (1887).
[3] Tischtschenko, C. **1906**, II, 1309, 1552.

aus den beiden miteinander reagierenden Komponenten entstehen, indem sich das Metallatom des Alkoholates durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe addiert:

$$R\cdot CH{=}O + Al(O\cdot CH_2\cdot CH_3)_3 \longrightarrow R\cdot \overset{\uparrow}{C}H\cdot O \ldots Al(O\cdot CH_2\cdot CH_3)_3.$$

Entsprechend dem von Pfeiffer[4] zur Erklärung der Halochromie-Erscheinungen vorgeschlagenen Schema kann man annehmen, daß durch die Nebenvalenzbindung des Alkoholats an das Sauerstoffatom Valenzkräfte an dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe auftreten (durch den Pfeil angedeutet), welche den weiteren Zerfall der Molekülverbindung bedingen. Derselbe besteht in der Wanderung eines Wasserstoffatoms an das Kohlenstoffatom unter gleichzeitiger Abspaltung des dem angewandten Alkoholat entsprechenden Aldehyds, wie es durch das folgende allgemeine Schema ausgedrückt werden kann:

$$R\cdot \overset{\downarrow}{C}H{=}O \ldots Me^I\cdot O\cdot \overset{\overset{H}{\frown}}{C}H\cdot CH_3 \longrightarrow R\cdot CH_2O\cdot Me^I + CH_3\cdot CHO.$$

Mit dieser Interpretation des Reaktionsverlaufs stimmen alle Beobachtungen überein: die von H. Meerwein[5] aufgefundene Fähigkeit der Metallalkoholate, sich durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom der Alkohole unter Bildung von Alkoxosäuren zu addieren, die Isolierung einer Molekülverbindung aus Chloral und Antimonigsäureester von der Formel $CCl_3\cdot CHO \ldots Sb(OCH_3)_3$[6], sowie die Feststellung, daß die Leichtigkeit der Reduktion abhängig ist von der Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den angewandten Alkoholaten. Die Alkoholate sekundärer Alkohole wirken energischer als diejenigen primärer Alkohole und unter den letzteren zeichnen sich die Alkoholate des Benzylalkohols, in dem bekanntlich die Wasserstoffatome unter dem Einfluß der Phenylgruppe gelockert sind, durch besonders starke Reduktionswirkung aus[7].

---

[4] Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 1927, S. 85f.
[5] H. Meerwein und Th. Bersin, A. **476**, 113 (1929).
[6] v. Bock, Diss. Königsberg, 1928.
[7] Verley, Bl. IV, **37**, 537 und 871 (1925); Ponndorf, Z. ang. Ch. **39**, 138 (1926).

Für das Verständnis der reduzierenden Wirkung der Metallalkoholate sind die Untersuchungen von Frl. Geschke[8] über die thermische Spaltung der Alkoholate von grundlegender Bedeutung.

Die Verfasserin fand, daß eine ganze Reihe von Metallalkoholaten und Ortho-Säureestern, so diejenigen des Zinn(4), Kupfer(2), Kobalt(2), Nickel(2), des Eisen(3), Antimon(5) und Tellur(4), die Eigenschaft haben, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen unter Abspaltung von Aldehyd zu zerfallen. Mit der Abspaltung des Aldehyds aus den genannten Alkoholaten und Ortho-Säureestern läuft in allen Fällen eine Reduktion der Alkoholate selbst einher. Das Zinn(4)-äthylat geht in Zinn(2)-äthylat, Eisen(3)-äthylat in Eisen(2)-äthylat, Antimon(5)-äthylat in Antimon(3)-äthylat über. Die Äthylate des Kupfers, Nickels, Kobalts und Tellurs werden bis zu den Elementen reduziert.

Dieser thermische Zerfall der Äthylate läßt sich also am Beispiel des Zinn(4)- und Kupfer(2)-äthylats in folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$Sn(OCH_2 \cdot CH_3)_4 \longrightarrow Sn(OCH_2 \cdot CH_3)_2 + CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CH_2OH.$$

$$Cu(OCH_2 \cdot CH_3)_2 \longrightarrow Cu + CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CH_2OH.$$

Diejenigen Alkoholate, bei denen ein Übergang in eine niedrigere Wertigkeitsstufe nicht möglich ist, wie die des Aluminiums, Siliziums, Magnesiums und Bors, zerfallen unter den genannten Bedingungen nicht, sondern zersetzen sich erst bei höherer Temperatur in wenig durchsichtiger Weise.

Dagegen ist auch bei diesen Alkoholaten ein gleichartiger Zerfall ihrer Komplexverbindungen mit den Aldehyden und Ketonen möglich. Hierbei geht das in der Komplexverbindung koordinativ vierwertige Aluminium in das valenzmäßig dreiwertige Aluminium, das koordinativ dreiwertige Magnesium in das valenzmäßig zweiwertige Magnesium über:

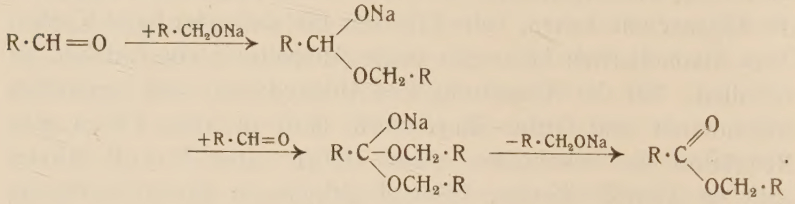
$$R \cdot CH{=}O \ldots Al(OC_2H_5)_3 \longrightarrow R \cdot CH_2O \cdot Al(OC_2H_5)_2 + CH_3CH{=}O.$$

$$R \cdot CH{=}O \ldots Mg \cdot OC_2H_5 \cdot Cl \longrightarrow R \cdot CH_2O \cdot MgCl + CH_3CH{=}O.$$

[8] E. Geschke, Diss. Königsberg, 1929.

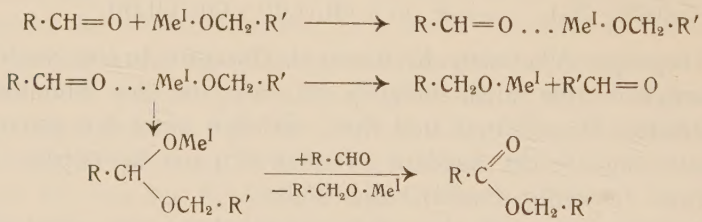
Diese Beobachtungen geben eine befriedigende Erklärung für die reduzierende Wirkung der Metallalkoholate.

Die bei der Einwirkung von Metallalkoholaten auf Aldehyde neben der Reduktion einherlaufende Esterkondensation ist in bezug auf ihren Reaktionsverlauf hauptsächlich von L. Claisen untersucht worden. Nach ihm spielt sich die Reaktion in folgenden Phasen ab:



Es addieren sich also hierbei die Metallalkoholate an die Carbonylgruppe des Aldehyds, unter Aufhebung der CO-Doppelbindung und Bildung normaler Valenzverbindungen, wobei selbstverständlich das primäre Auftreten von Molekülverbindungen nicht ausgeschlossen, ja sogar wahrscheinlich ist.

Stellen wir in folgendem Schema die beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen noch einmal zusammen:



so sieht man, daß der prinzipielle Unterschied zwischen der Alkoholatreduktion und der Esterkondensation darin besteht, daß im ersten Falle die primär entstehende Molekülverbindung sofort weiter zerfällt, während sich dieselbe im zweiten Falle unter Wanderung der OCH_2R'-Gruppe in eine normale Valenzverbindung umwandelt.

Auf Grund dieser Vorstellung von dem Mechanismus der beiden miteinander konkurrierenden Reaktionen wird man bestimmte Voraussagungen machen können, welche Metallalkoholate vor-

wiegend die Esterkondensation bewirken werden und welche hauptsächlich reduzierend wirken.

Die Bildung der Salze der Aldehydalkoholate, wie sie bei der Esterkondensation eintritt, erfordert die Trennung des Metallalkoholats in die Ionen Me˙ und OR′.

Es werden danach die heteropolar gebauten Metallalkoholate der Alkalien und Erdalkalien, sowie die, wenn auch nicht heteropolar, so doch stark polar gebauten Metallalkoholate der elektropositiven Metalle in erster Linie die Esterkondensation bewirken. Mit abnehmendem elektropositiven Charakter des Metallatoms und zunehmendem homöopolaren Bau der Alkoholate tritt die Esterkondensation zugunsten der Reduktion zurück, wie es die Alkoholate des Aluminiums, Zinns (4) und Zirkons zeigen.

In den ausgesprochenen homöopolaren Orthosäureestern des Bors, Siliziums, Arsens und Phosphors ist die Alkoxylgruppe zu fest an das Zentralatom gebunden, als daß sie leicht abgelöst werden könnte; diese Verbindungen wirken also weder reduzierend, noch geben sie die Esterkondensation.

Die von A. Migge[9] mit verschiedenen Metallalkoholaten angestellten Versuche bestätigen vollkommen diese Voraussagungen. A. Migge reduzierte Anisaldehyd in benzylalkoholischer Lösung unter Verwendung äquivalenter Mengen der Benzylate des Aluminiums, Magnesiums, Zinks und Kalziums.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß das Reaktionsgemisch im Vakuum zum Sieden erhitzt wurde, so daß der entstehende Benzaldehyd ständig abdestillieren konnte.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Versuchsergebnisse zusammengestellt:

	Benzylat des			
	Mg	Al	Zn	Ca
Versuchsdauer in Stunden	2	2	8	8
Anisalkohol in Prozenten	79,5	82,5	79,2	49
Ester in Prozenten	5,6	1,3	5,6	33
Anisaldehyd (zurückgewonnen) in Prozenten	<1	—	1,3	14,2
Benzaldehyd in Prozenten	100	100	98,1	9,6

[9] A. Migge, Diss. Königsberg, 1927.

Wie man sieht, reduzieren Aluminium- und Magnesium-benzylat annähernd gleich gut; das Magnesium-benzylat gibt etwas mehr Esterkondensation. Beim Zink-benzylat ist die reduzierende Wirkung etwas geringer; beim Kalzium-benzylat tritt dagegen die reduzierende Wirkung stark zurück gegenüber der Esterkondensation.

Durch die im vorstehenden gegebenen Erklärungen über den Mechanismus der reduzierenden Wirkung der Metallalkoholate und der Esterkondensation der Aldehyde erscheinen diese Reaktionen als ein Gegenstück zu der Einwirkung von metallorganischen Verbindungen auf Carbonylverbindungen.

Es ist schon seit langem bekannt, daß bei der Einwirkung von Metallalkylen auf Aldehyde und Ketone neben der normalen kernsynthetischen Reaktion gelegentlich auch Reduktionen der Aldehyde und Ketone zu den entsprechenden Alkoholen eintreten.

Bei diesen Reduktionen zerfällt das Metallalkyl unter Abspaltung von Olefinen.

So haben bereits 1881 Garzarolli und Thurnlackh[10] gezeigt, daß Chloral durch Zink-diäthyl zu Trichloräthylalkohol reduziert wird. Später haben sich namentlich Heß und Rheinboldt[11], Meisenheimer[12] und viele andere mit der reduzierenden Wirkung der Metallalkyle beschäftigt.

Eine befriedigende Erklärung dieser nach dem allgemeinen Schema:

$$R_2 \cdot C{=}O + Me^I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot R' \longrightarrow R_2 \cdot CHO \cdot Me^I + CH_2{=}CHR'$$

---

[10] Garzarolli, Thurnlackh, A. **210**, 64 (1881).

[11] Heß und Rheinboldt, B. **54**, 2043 (1921); Heß und Wustrow, A. **437**, 256 (1924); Rheinboldt und Roleff, B. **57**, 1921 (1924), J. pr. Ch. (2) **109**, 175 (1925); Rheinboldt und Kirbig, J. pr. Ch. (2) **118**, 1 (1928).

[12] Meisenheimer, B. **54**, 1655 (1921); A. **442**, 189 (1925); A. **446**, 76 (1926); B. **61**, 708, 729, 2029 (1928); Sabatier und Mailhe, C. r. **141**, 298 (1905); Jotsitsch, Ж **36**, 443 (1905); Delacre, Bl. (2) **48**, 784 (1887); Faworski, C. **1923**, III, 668; Terentjew, Z. ang. Ch. **156**, 73 (1926); Burton, Soc. **1930**, 2400; Noller, Am. Soc. **53**, 635 (1931); Grignard und Delacre, Bl. IV, **47**, 237 (1930); Conant und Blatt, C. **1929**, I, 3081; Blatt und Stone, Am. Soc. **54**, 1495 (1932); u. a. m.

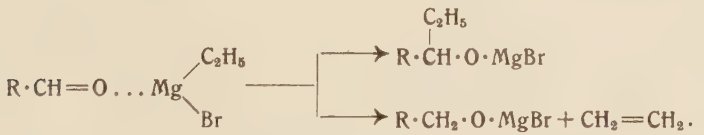
verlaufenden Reaktion hat Meisenheimer auf Grund eingehender Untersuchungen gegeben.

Danach entstehen bei der Einwirkung von Metallalkylen auf Carbonylverbindungen in allen Fällen zunächst Molekülverbindungen, indem sich das Metallatom durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom der Carbonylverbindung addiert, z. B.

In einzelnen Fällen, so beim Acetomesitylen[13] und Michlers Keton[14], gelang es, derartige Molekülverbindungen in Substanz zu isolieren. Sie liefern beim Zersetzen mit Wasser oder Säure die ursprünglichen Verbindungen zurück. Im allgemeinen unterliegen diese Molekülverbindungen einer sofortigen weiteren Umwandlung, die nun nach zwei Richtungen erfolgen kann.

Entweder wandert eine der Alkylgruppen des Metallalkyls vom Metallatom an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe unter Bildung von Alkoholaten der sekundären bzw. tertiären Alkohole, oder aber es kann die Molekülverbindung unter Abspaltung von Olefin und Wanderung eines Wasserstoffatoms und Reduktion der Carbonylgruppe zur Alkoholgruppe zerfallen.

Diese verschiedenen Reaktionen können durch das folgende allgemeine Schema wiedergegebeu werden:



Unter Zugrundelegung dieser Auffassung muß der Ablauf dieser Reaktion nach der einen oder der andern Richtung in ähnlicher Weise von der Natur des Metallalkyls beeinflußt werden, wie wir dies bei der Einwirkung der Metallalkoholate auf die

[13] Klages, B. **35**, 2635 (1902).
[14] Schmidlin und Escher, B. **61**, 450 (1928).

Aldehyde gesehen haben. Man wird erwarten müssen, daß ebenso wie bei den Metallalkoholaten die Esterkondensation, so auch bei den Metallalkylen das Eintreten der normalen kernsynthetischen Reaktion mit zunehmendem polaren Charakter des Metallalkyls begünstigt wird.

Bei den homöopolaren Metallalkylen wird dagegen die reduzierende Wirkung überwiegen, soweit nicht die Alkylgruppe so fest an das Metallatom gebunden ist, daß keine der beiden Reaktionen mehr eintritt.

Um diese Schlußfolgerung auf ihre Richtigkeit zu prüfen und festzustellen, wie weit eine Parallele zwischen den Reaktionen der Metallalkyle und der Metallalkoholate auf Carbonylverbindungen besteht, habe ich die Einwirkung verschiedener Metallalkyle, insbesondere der nach dieser Richtung noch nicht untersuchten Aluminium- und Bor-alkyle auf Aldehyde und Ketone näher untersucht.

Durch einige Vorversuche war bereits von H. Meerwein und G. Hinz[15] festgestellt worden, daß sich Chloral und Bromal mit Aluminiumtriäthyl glatt zu den entsprechenden Alkoholen Trichlor- bzw. Tribrom-äthylalkohol reduzieren lassen. Beim Bortriäthyl und Bromal schien die Reaktion bei der Bildung einer Molekülverbindung stehen zu bleiben. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung ist nicht erfolgt.

Fügt man (selbstverständlich unter völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß) ein Molekül Chloral zu einem Molekül Bortriäthyl, so bemerkt man eine starke Abkühlung des Reaktionsgemisches; sonst tritt keine erkennbare Reaktion ein.

Destilliert man das Reaktionsgemisch, ohne zu erwärmen, sofort im Vakuum, so werden die beiden Verbindungen bis auf einen geringfügigen Rest unverändert zurückerhalten.

Erhitzt man jedoch das Reaktionsgemisch langsam, so beginnt bei einer Badtemperatur von 70—80° zuerst eine mäßige, alsbald sehr lebhaft werdende Äthylenentwicklung. Wenn nach einiger Zeit die Reaktion träger wird, erhitzt man allmählich bis 170°, wobei nach etwa $1^1/_2$ Stunden die Gasentwicklung aufhört. Die

---

[15] DRP. Nr. 559253, ausgestellt am 17. September 1932.

entwickelte Äthylenmenge betrug 97,5 % der für ein Molekül berechneten Menge und wurde als Äthylenbromid identifiziert.

Das entstandene Reaktionsgemisch ergab bei der Destillation den Diäthylborsäure-trichloräthylester, $(C_2H_5)_2 \cdot B \cdot OCH_2 \cdot CCl_3$, als farbloses bei 78—79° unter 12 mm Druck unzersetzt siedendes, leicht bewegliches Öl in einer Ausbeute von 85 % der Theorie. Die Reaktion war also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$CCl_3 \cdot CH{=}O + B(C_2H_5)_3 \longrightarrow CCl_3 \cdot CH_2O \cdot B(C_2H_5)_2 + CH_2{=}CH_2.$$

Der Ester ist autoxydabel, an der Luft erwärmt er sich stark, ohne sich jedoch im allgemeinen zu entzünden. Nur bei der Ausbreitung auf Stoffen mit großer Oberfläche erfolgt Selbstentzündung.

Durch Alkohol wird die Verbindung ganz glatt in Trichloräthylalkohol und Diäthylborsäureester zerlegt:

$$CCl_3 \cdot CH_2O \cdot B(C_2H_5)_2 + C_2H_5OH \longrightarrow CCl_3 \cdot CH_2OH + (C_2H_5)_2B \cdot OC_2H_5.$$

Abgesehen von dieser Spaltung folgt die Konstitution der Verbindung daraus, daß es gelang dieselbe durch Umsetzung von Bortriäthyl mit Trichloräthylalkohol zu synthetisieren. Es ist beachtenswert, daß es nicht möglich ist, eine weitere Alkylgruppe des Bortriäthyls durch den Rest des Trichloräthylalkohols zu ersetzen.

Wesentlich komplizierter verläuft die Einwirkung von Bortriäthyl auf Bromal.

Beim Vermischen der Komponenten tritt auch hier keine sichtbare Reaktion ein. Bei der sofort anschließenden Vakuumdestillation gewinnt man das Bortriäthyl und das Bromal unverändert wieder zurück.

Erwärmt man das Reaktionsgemisch, so beginnt bei 30—40° eine ganz langsame Äthylenentwicklung, die nach viertägigem Stehenlassen bei dieser Temperatur beendet ist. Hierbei wird die theoretische Äthylenmenge abgespalten und bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man den erwarteten Diäthylborsäure-tribromäthylester, $(C_2H_5)_2 \cdot B \cdot O \cdot CH_2 \cdot CBr_3$, in einer Ausbeute von 75 % der Theorie. Er gleicht in seinem

Verhalten der entsprechenden oben beschriebenen Trichlorverbindung, ist ebenso wie diese autoxydabel und läßt sich durch Alkohol bzw. Wasser glatt in Diäthylborsäureester bzw. Diäthylborsäure und Tribromäthylalkohol zerlegen. Auch die Synthese des Esters aus Bortriäthyl und Tribromäthylalkohol bereitet keine Schwierigkeiten, so daß damit seine Konstitution gesichert ist. Insofern entspricht der Reaktionsverlauf also vollkommen demjenigen beim Chloral.

Ganz anders verläuft dagegen die Reaktion, wenn man das Bromal (ein Molekül) in das auf ca. 90° erwärmte Bortriäthyl (ein Molekül) eintropfen läßt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt unter lebhaftem Zischen eine heftige Reaktion.

Hierbei spielen sich zwei Reaktionen nebeneinander ab. Ein Teil des Bromals wird in der oben beschriebenen Weise unter Äthylenabspaltung zu Tribromäthylalkohol reduziert. Daneben entsteht unter Abspaltung von Bromäthyl der Diäthylborsäure-dibromvinylester nach folgender Gleichung:

$$CBr_3 \cdot CHO + B(C_2H_5)_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2B \cdot O \cdot CH = CBr_2 + C_2H_5Br,$$

wobei in beiden Fällen die Zwischenbildung der Molekülverbindung $CBr_3 \cdot CH = O \ldots B(C_2H_5)_3$ anzunehmen ist.

Der Umfang der beiden, nebeneinander verlaufenden Reaktionen wechselt in bisher unkontrollierbarer Weise. Während in einzelnen Fällen die Äthylenentwicklung nur eine minimale ist (ca. 2 % der Theorie), beträgt sie in den meisten Fällen 50—60 % der theoretischen Menge. Bei der Aufarbeitung erhält man demgemäß den Diäthylborsäure-tribromäthylester und den Diäthylborsäure-dibromvinylester in wechselnder Menge.

Der in einer Ausbeute von 56 % der Theorie erhaltene Diäthylborsäure-dibromvinylester bildet ein farbloses, stark autoxydables Öl vom Sdp. 107° unter 15 mm Druck. An der Luft zersetzt er sich unter Ausstoßung weißer, stark zu Tränen reizender Dämpfe (Dibromacetaldehyd). Durch Wasser wird er schon in der Kälte in Diäthylborsäure und Dibromacetaldehydhydrat gespalten, das in einer Ausbeute von 92 % der Theorie erhalten wurde.

Verwendet man bei der eben beschriebenen Umsetzung von Bortriäthyl mit Bromal einen Überschuß von Bromal, so erhält man neben oder an Stelle der obigen Verbindungen eine Substanz von der ungefähren Zusammensetzung: $2\,CBr_3 \cdot CHO,\ B(C_2H_5)_3$. Die Verbindung bildet ein dickflüssiges, gelbliches Öl vom $Sdp._{12}$ 165—168°. Sie zeigt ein ähnliches Verhalten wie der oben beschriebene Diäthylborsäure-dibromvinylester, ist gleichfalls autoxydabel und liefert bei der Zersetzung mit Wasser Dibromacetaldehydhydrat.

Schließlich wurde noch eine dritte Verbindung isoliert, welche die ungefähre Zusammensetzung $CBr_3CHO,\ (C_2H_5)_2B \cdot O \cdot CH_2 \cdot CBr_3$ besitzt. Die Verbindung erhält man in reiner Form durch Erwärmen von Bromal mit dem Diäthylborsäure-tribromäthylester im Molverhältnis 1:1 mit anschließender Hochvakuumdestillation als dickflüssiges Öl vom $Sdp._3$ 168—170°. Auch diese Verbindung ist autoxydabel und zersetzt sich an der Luft unter starker Wärmeentwicklung. Durch Wasser wird sie schon in der Kälte unter Bildung von Tribromäthylalkohol und Dibromacetaldehydhydrat gespalten. Eine völlige Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen ist mir nicht gelungen.

Zur weiteren Feststellung der Reduktionswirkung des Bortriäthyls untersuchte ich die Einwirkung desselben auf Trichloraceton, Benzil, Benzaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd. Benzil und Trichloraceton reagierten auch bei längerer Einwirkung in der Wärme nicht mit Bortriäthyl. Die Komponenten wurden unverändert wiedergewonnen.

Dagegen werden Benzaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd durch das Bortriäthyl ziemlich glatt reduziert. Man erhält als Reaktionsprodukte den Diäthylborsäure-benzylester, $(C_2H_5)_2B \cdot OCH_2 \cdot C_6H_5$, und den Diäthylborsäure-p-Chlorbenzylester, $(C_2H_5)_2B \cdot OCH_2C_6H_4Cl$, in einer Ausbeute von 57 bzw. 77 % der Theorie. Der p-Chlorbenzaldehyd reduziert sich erheblich leichter wie der Benzaldehyd.

Die Reduktionen setzen erst beim Siedepunkt des Bortriäthyls (ca. 100°) unter Äthylenentwicklung ein.

Die bei der kernsynthetischen Reaktion zu erwartenden sekundären Alkohole, das Phenyläthylcarbinol bzw. p-Chlorphenyl-

äthylcarbinol, wurden nicht erhalten. Bemerkenswert ist das Auftreten einer intensiv gelb-grünen Färbung beim Vermischen der Komponenten sowohl beim Benzaldehyd wie beim p-Chlorbenzaldehyd, die mit dem Fortschreiten der Reduktion verschwindet. Es liegt die Annahme nahe, daß in diesen gefärbten Verbindungen die primären Molekülverbindungen von folgender Formel:

$$p\,Cl\cdot C_6H_4\cdot CH{=}O \ldots B(C_2H_5)_3 \quad \text{bzw.} \quad C_6H_5\cdot CH{=}O \ldots B(C_2H_5)_3$$

vorliegen.

Bei allen diesen Reduktionen reagiert nur eine Alkylgruppe des Bortriäthyls unter Abspaltung von Äthylen. Irgendwelche Anzeichen dafür, daß sich eine zweite Äthylgruppe des Bortriäthyls an der Reduktion beteiligen kann, wurden nicht gefunden.

Die Versuche über die Einwirkung des Aluminiumtriäthyls auf die Aldehyde und Ketone mußten mit dem Aluminiumtriäthyl-ätherat ausgeführt werden, da das ätherfreie Aluminiumtriäthyl zu schwer zugänglich ist[16]. Durch die Komplexbildung wird naturgemäß die Reaktionsfähigkeit des Aluminiumtriäthyls herabgesetzt, da bei der Umsetzung mit den Aldehyden und Ketonen das Ätherat zunächst gespalten werden muß. Ein unmittelbarer Vergleich mit dem Bortriäthyl hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der die Reduktionen eintreten, ist daher nicht angängig.

Daß das Aluminiumtriäthyl reduzierend wirkt, ist, wie bereits erwähnt, schon von H. Meerwein und G. Hinz festgestellt worden, die das Chloral und Bromal mit Aluminiumtriäthyl glatt zu Trichlor- bzw. Tribromäthylalkohol reduzieren konnten. Hierbei können, wie H. Meerwein und G. Hinz fanden, im Gegensatz zum Bortriäthyl alle drei Äthylgruppen als Äthylen abgespalten werden, so daß sich drei Moleküle Chloral bzw. Bromal mit einem Molekül Aluminiumtriäthyl reduzieren lassen. Es entstehen, wie die folgende Reaktionsgleichung zeigt, zunächst die entsprechenden Aluminiumalkoholate:

$$3\,CCl_3\cdot CH{=}O + Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow (CCl_3\cdot CH_2O)_3Al + 3\,CH_2{=}CH_2.$$

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen habe ich jedoch stets auf ein Molekül der Carbonylverbindung ein

[16] E. Krause, B. **56**, 476f. (1923).

Molekül Aluminiumtriäthyl verwandt. Dadurch wird die Komplikation, welche durch die bekannte reduzierende Wirkung der bei Anwendung eines Molekülverhältnisses von 3:1 entstehenden Aluminiumalkoholate eintreten kann, ausgeschaltet.

Es wurde die Einwirkung von Aluminiumtriäthyl auf folgende Verbindungen untersucht:

1,1,1-Trichloraceton . . . . . $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$,
Monochloraceton . . . . . $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_3$,
1,1,1-Trichloracetophenon . . . $CCl_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$,
Benzil . . . . . $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$,
Benzaldehyd . . . . . $C_6H_5 \cdot CHO$,
p-Chlorbenzaldehyd . . . . . $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHO$,
Anisaldehyd . . . . . $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$,
Zimtaldehyd . . . . . $C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CHO$.

Die drei ersten Verbindungen, das Trichloraceton, das Monochloraceton und das Trichloracetophenon, erleiden bei der Einwirkung von Aluminiumtriäthyl ausschließlich eine Reduktion zu den entsprechenden sekundären Alkoholen: Trichlor-isopropyl-alkohol, $CCl_3 \cdot CHOH \cdot CH_3$, Monochlor-isopropyl-alkohol, $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_3$, und Trichlor-methyl-phenylcarbinol, $CCl_3 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$.

Eine kernsynthetische Reaktion unter Bildung tertiärer Alkohole wurde in diesen Fällen nicht beobachtet.

Das Benzil wird zu ca. 40 % zum Benzoin reduziert und der übrige Teil in ein nicht trennbares Gemisch verschiedener Alkohole verwandelt.

Eine Übersicht über die Ausbeuten an den entsprechenden Reduktionsprodukten, sowie über die Menge des bei der Reduktion abgespaltenen Äthylens vermittelt die folgende Tabelle:

Verbindung	Abgespaltene Äthylenmenge in Prozenten	Ausbeute an Reduktionsprodukt in Prozenten
Trichloraceton	100	66
Monochloraceton	80	70
Trichloracetophenon	100	84
Benzil	42	40

Beim Benzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd und Anisaldehyd tritt neben der Reduktion zu den entsprechenden primären Alkoholen in verschiedenem Umfange eine kernsynthetische Reaktion ein unter Bildung des Äthyl-phenylcarbinols, $C_2H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$, bzw. seiner Substitutionsprodukte. Beim Zimtaldehyd wurde überhaupt keine Reduktion beobachtet, es entsteht ausschließlich der sekundäre Alkohol. Das Verhältnis zwischen Reduktion und Kernsynthese zeigt die folgende Tabelle:

Verbindung	Abgespaltene Äthylenmenge in Prozenten	Ausbeute an Reduktionsprodukt $R \cdot CH_2OH$ in Prozenten	Ausbeute an sekundärem Alkohol $R \cdot CHOH \cdot C_2H_5$ in Prozenten
Benzaldehyd	10	12	60
p-Chlorbenzaldehyd . .	21	25	51
Anisaldehyd	4,3	5,1	47
Zimtaldehyd	0	0	95

Die Trennung der entstehenden primären und sekundären Alkohole gelang leicht und quantitativ mit Hilfe von Chlorkalzium[17], mit dem nur die primären, nicht aber die sekundären Alkohole zu ätherunlöslichen Verbindungen zusammentreten.

Beim Vermischen der Aldehyde bzw. Ketone mit dem Aluminiumtriäthyl treten in den meisten Fällen intensive Färbungen auf, welche wahrscheinlich auf die Bildung der primären Molekülverbindungen zurückzuführen sind. Eine Isolierung dieser gefärbten Verbindungen war bisher nicht möglich. Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die beobachteten Farberscheinungen:

---

[17] H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 1931, S. 298 (Literaturzusammenstellung).

Verbindung	Farbe
Trichloraceton	farblos
Monochloraceton	gelb-grün (verschwindet beim Umrühren)
Trichloracetophenon	farblos
Benzil	tief rot-braun
Benzaldehyd	gelb-grün
p-Chlorbenzaldehyd	gelb-grün
Anisaldehyd	gelb-braun
Zimtaldehyd	tiefbraun

Ein Vergleich zwischen dem Bortriäthyl und dem Aluminiumtriäthyl läßt zunächst erkennen, das die Reduktionskraft des Aluminiumtriäthyls erheblich größer ist wie diejenige des Bortriäthyls. Trichloraceton und Benzil, die vom Bortriäthyl überhaupt nicht angegriffen werden, werden vom Aluminiumtriäthyl reduziert. Außerdem können beim Aluminiumtriäthyl alle drei Äthylgruppen, beim Bortriäthyl nur eine einzige als Äthylen abgespalten werden. Darüber hinaus zeigt ein Vergleich der Einwirkung von Bortriäthyl und Aluminiumtriäthyl auf Benzaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd, daß sich beim Aluminiumtriäthyl neben der Reduktion eine kernsynthetische Reaktion abspielt, welche beim Bortriäthyl in keinem einzigen Falle beobachtet worden ist.

Die weiter oben ausgesprochene Vermutung, daß mit zunehmendem polaren Charakter des Metallalkyls, d. h. mit zunehmendem elektropositiven Charakter des Metallatoms, die Neigung zur kernsynthetischen Reaktion zunimmt, andererseits die Abspaltung der Alkylgruppe aus dem Metallalkyl, d. h. also die Reduktionskraft sich bei zunehmendem homöopolaren Charakter vermindert, hat sich also vollauf bestätigt.

Um diese Ergebnisse noch auf eine etwas breiterer Grundlage zu stellen, habe ich die Einwirkung von Zinkdiäthyl und Äthyl-magnesium-bromid auf p-Chlorbenzaldehyd und die von Zinntetraäthyl auf Chloral untersucht. Die

Ergebnisse entsprechen durchaus den Erwartungen. Äthylmagnesium-bromid wirkt unter den eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht reduzierend, sondern gibt ausschließlich die kernsynthetische Reaktion. Beim Zinkdiäthyl treten beide Reaktionen nebeneinander ein, während sich das Zinntetraäthyl gegenüber dem sonst leicht reduzierbaren Chloral als völlig unwirksam erwiesen hat. Die Ergebnisse der Einwirkung der verschiedenen Metallalkyle auf p-Chlorbenzaldehyd sind in der folgenden Tabelle nochmals zusammengestellt:

Metallalkyl	Ausbeute an C_2H_4 in Prozenten	Ausbeute an $R \cdot CH_2OH$ in Prozenten	Ausbeute an $R \cdot CHOH \cdot C_2H_5$ in Prozenten
Bortriäthyl	84	77	0
Aluminiumtriäthyl	21	25	51
Zinkdiäthyl	nicht festgestellt	45	38
Äthyl-magnesium-bromid .	0	0	90
Zinntetraäthyl (und Chloral)	0	0	0

Die Ergebnisse entsprechen also weitgehend denjenigen, welche bei der Einwirkung der Metallalkoholate auf Aldehyde und Ketone erhalten wurden.

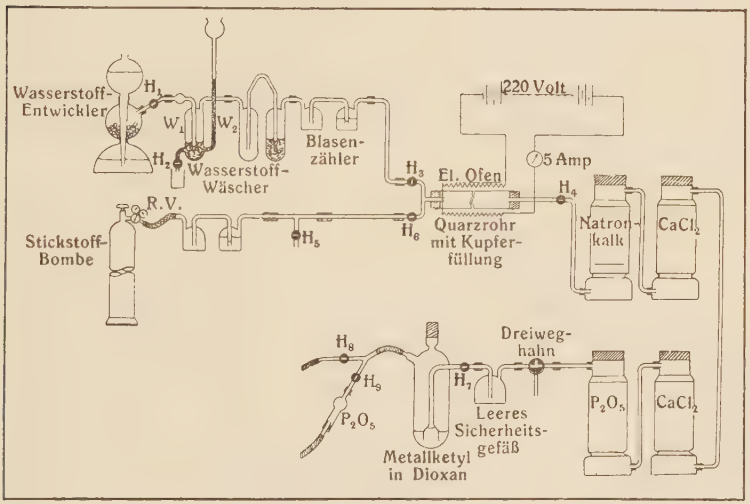
Mit zunehmendem polaren Charakter nimmt bei den Metallalkoholaten die Esterkondensation, bei den Metallalkylen die Kernsynthese zugunsten der reduzierenden Wirkung der beiden Verbindungsklassen zu. Man darf daher auch annehmen, daß der Mechanismus dieser beiden Reaktionen ein gleichartiger ist, wie es in den obigen Ausführungen zum Ausdruck gekommen ist.

Beschreibung der Versuche.

Apparatur.

Die sämtlichen im folgenden beschriebenen Versuche müssen wegen der Empfindlichkeit der verwendeten Metallalkyle und der bei den Reaktionen entstehenden Verbindungen in einem völlig trockenen und sauerstofffreien Stickstoffstrom durchgeführt werden.

Zur Reinigung des verwendeten Bombenstickstoffs wurde die in der untenstehenden Skizze wiedergegebene, von W. Schlenk und A. Thal[18] angegebene Apparatur benutzt (Figur 1).



Figur 1.

[18] W. Schlenk und A. Thal, B. **46**, 2843 (1913).

Der Bombenstickstoff wird zunächst mit alkalischer Pyrogallollösung gewaschen und streicht dann durch ein auf mittlere Rotglut erhitztes, mit reduziertem Kupferoxyd gefülltes Quarzrohr.

Um das bei längerem Gebrauch entstandene Kupferoxyd jeweils wieder reduzieren zu können, ist durch ein T-Rohr mit Dreiwege-Hahn ein Wasserstoffentwickler an das Quarzrohr angeschlossen. Der Wasserstoff wird durch zwei mit Kaliumpermanganat gefüllte Waschflaschen gereinigt. Die Waschflaschen sind so konstruiert, daß sie neu gefüllt werden können, ohne die Apparatur auseinander zu nehmen.

An das Quarzrohr schließen sich drei bis vier Trockentürme an, von denen einer mit Natronkalk, einer bzw. zwei mit Chlorkalzium und der letzte mit Phosphorpentoxyd gefüllt sind. Der so gereinigte Stickstoff streicht dann noch durch eine Lösung von Phenyldiphenyl-keton-kalium in Dioxan, wodurch er von den letzten Spuren Sauerstoff befreit wird.

Die Lösung des Radikals wird erhalten, indem man 4—5 g des Ketons in der Waschflasche in 30—40 ccm Dioxan auflöst, und einige Scheibchen metallisches Kalium hineinwirft. Nach etwa einer halben Stunde ist die Lösung undurchsichtig blauschwarz und gebrauchsfertig. Wenn sich im Verlaufe der Versuche die Lösung nahezu entfärbt hat, muß die Waschflasche frisch gefüllt werden.

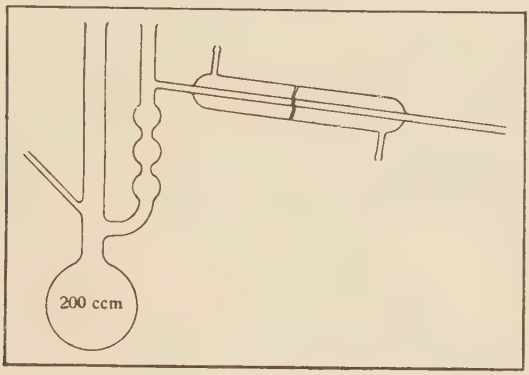
Darstellung von Bortriäthyl.

In einem Jenaer Dreihalskolben von zwei Liter Inhalt, der mit starker und möglichst schnell laufender Rührvorrichtung, Neunkugelkühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter versehen ist, wird unter Stickstoff eine Grignardlösung aus 70 g Magnesium, 320 g Bromäthyl und 800 ccm Äther hergestellt.

In die schwach siedende Lösung läßt man unter starkem Rühren im Laufe einer Stunde 68 g Borfluoridätherat, das sind etwa 50 % der berechneten Menge, eintropfen. Nimmt man mehr Borfluoridätherat, so wird die Ausbeute an Bortriäthyl nicht höher, eher geringer, da kein vollständiger Umsatz stattfindet,

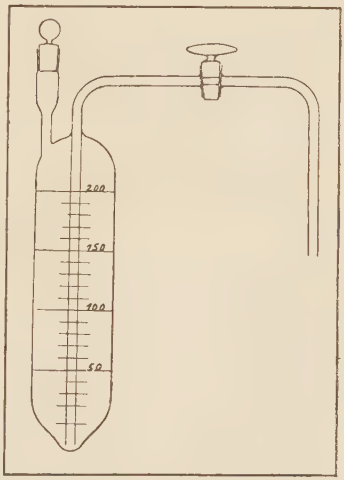
und das nicht ganz umgesetzte Borfluoridätherat sich nicht vom Äther abtrennen läßt.

Jeder Tropfen Borfluoridätherat reagiert momentan äußerst heftig. Nach beendetem Eintropfen wird noch eine Stunde unter



Figur 2.

Erwärmen bis zum mäßigen Sieden weitergerührt, und dann aus dem Dreihalskolben der Äther und das Bortriäthyl, ohne beide zu trennen, am absteigenden Kühler im Stickstoffstrom in einen 1 Liter-Tropftrichter hineindestilliert. Man muß gegen Ende das Ölbad bis auf 200° erhitzen, um das Bortriäthyl vollständig überzudestillieren. Hierbei tritt stets eine Zersetzung des überschüssigen Äthyl-magnesium-bromids unter Abspaltung von Butan ein (vgl. Krause, B. **54**, 2787).



Figur 3.

Der Tropftrichter mit der ätherischen Lösung des Bortriäthyls wird auf einen Claisenkolben obenstehend skizzierter Form (Figur 2) aufgesetzt, und dann langsam im Laufe von 15—17 Stunden der Äther abdestilliert, und anschließend das

zurückbleibende Bortriäthyl unter Verwendung der vorstehend skizzierten Vorlage (Figur 3) rektifiziert. Man fängt die zwischen 90 und 96° übergehenden Anteile auf.

Die Vorlage ist graduiert, so daß man, da das spezifische Gewicht des Bortriäthyls bekannt ist, aus diesem Gefäß leicht die gewünschte Menge mittels eines Stickstoffstroms in den Reaktionskolben herüberdrücken kann. 1 ccm Bortriäthyl wiegt 0,6961 g (23°).

Man erhält auf diese beschriebene Weise eine Ausbeute an Bortriäthyl zwischen 25 und 38 g, entsprechend 55—80 % der Theorie, bezogen auf Borfluoridätherat. Die Höhe der Ausbeute richtet sich wegen der großen Flüchtigkeit des Bortriäthyls in erste Linie nach der Geschwindigkeit, mit der der Äther abdestilliert wird.

Reduktionen mit Bortriäthyl.

Ausführung der Versuche.

Die Reaktionen werden in einem 75—100 ccm fassenden Rundkolben mit zwei kurzen direkt aufgesetzten Normalschliffhälsen ausgeführt. Der eine Hals trägt das Gaseinleitungsrohr, auf den andern Hals wird ein Schliffkühler aufgesetzt, der oben mit einem mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehenen Gummistopfen verschlossen ist. Das Bortriäthyl wird nach Entfernung des Kühlers aus der Vorlage mittels eines Stickstoffstromes in das Kölbchen herübergedrückt, während gleichzeitig dauernd Stickstoff durch die Apparatur streicht.

Die bei der Reaktion entweichenden Gase werden zur Zerstörung des mitgeführten Bortriäthyls durch eine mit Natronlauge gefüllte Waschflasche gewaschen, und dann entweder in einem graduierten Gasometer aufgefangen, oder — bequemer — zur Absorption des Äthylens durch eine mit Brom und Wasser gefüllte und gekühlte Waschflasche geleitet.

Nach beendeter Reaktion ersetzt man den Schliffkühler durch einen eingeschliffenen Claisenschen Fraktionieraufsatz mit ebenfalls eingeschliffenem Thermometer, Kapillare und Vorstoß und destilliert nach etwa einhalbstündigem Durchleiten von Stickstoff das entstandene Reaktionsprodukt im Vakuum ab.

Ausführung der Analysen.

Das Abwiegen der außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgt in kleinen mit Stickstoff gefüllten und dann gewogenen Kapillarkugeln in der Weise, daß man die Kugeln mit den Kapillarhälsen nach unten in die Substanz einführt, und durch Evakuieren und Aufheben des Vakuums die Substanz mit Stickstoff in die Kugeln hineindrückt, die darauf sofort zugeschmolzen und wieder gewogen werden.

Zur Halogenbestimmung nach Carius wird in das Bombenrohr außer der üblichen Beschickung ein kurzer dicker Glasstab mit eingeschmolzen, mit dessen Hilfe nach dem Zuschmelzen des Rohres die Kapillarkugel mit der Substanz vorsichtig zertrümmert wird.

Die Borbestimmungen wurden in verschiedener Weise ausgeführt. Die an sich zuverlässigste Methode, das Zersetzen im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure[19], mußte nach einigen Versuchen aufgegeben werden, da fast regelmäßig beim Zertrümmern der Kapillarkugel die Zersetzung explosionsartig erfolgte, und das Bombenrohr völlig zertrümmert wurde.

Am besten hat sich die folgende Methode bewährt. Die Substanz wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 50 ccm normaler Kalilauge und 5—10 ccm Perhydrol auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung erwärmt. Dann wird mit normaler Salzsäure eben angesäuert, zur Vertreibung der Kohlensäure noch eine halbe Stunde mit aufgesetztem Kühler erwärmt, darauf mit Kaliumjodid, Kaliumjodat und Thiosulfat neutralisiert und nach Mannitzusatz die Borsäure mit n/10 Natronlauge titriert.

Reduktion von Chloral mit Bortriäthyl.

40 g Chloral (1 Molekül) tropfen ziemlich schnell zu 30 g Bortriäthyl (1,1 Molekül). Während des Eintropfens beobachtet man eine starke Abkühlung.

---

[19] Stock, B. **54**, 531 (1921).

Darauf wird langsam im Ölbad erwärmt[20]. Bei einer Badtemperatur von 70—80° beginnt eine gleichmäßige, bald sehr lebhaft werdende Äthylenentwicklung. Nach dem Nachlassen der Hauptreaktion wird noch $1^1/_2$ Stunden unter allmählicher Temperatursteigerung bis auf 170° erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört. Erhalten wurden 46 g Äthylenbromid, berechnet 47,38 g.

Das Reaktionsgemisch ergab bei der Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

Fraktion I, Sdp.$_{13-14}$ 30—79°	5,2 g
Fraktion II, Sdp.$_{13,5}$ 79—81°	50,3 g
Fraktion III, Sdp.$_{13}$ 85—100°	1,5 g
Verkohlter Rückstand	2,0 g.

Fraktion II siedet bei wiederholter Destillation unter 12 mm Druck bei 78—79° und stellt den Diäthylborsäure-trichloräthylester, $(C_2H_5)_2B{\cdot}OCH_2CCl_3$, dar, dessen Beschreibung bereits im theoretischen Teil gegeben ist. Ausbeute: 85 % der Theorie.

0,6030 g Substanz verbrauchten 37,75 ccm n/10 NaOH,
0,1080 g Substanz ergaben 0,2137 g AgCl.

$C_6H_{12}OCl_3B$. Ber.: B 4,98 %; Cl 48,95 %.
Gef.: B 5,15 %; Cl 48,95 %.

Spaltung des Esters. 28 g Diäthylborsäure-trichloräthylester wurden in einem mit Stickstoff gefüllten Claisen-Kolben mit 150 ccm Alkohol versetzt und der Alkohol langsam abdestilliert. Der Rückstand ergab bei der Vakuumdestillation 14,5 g Trichloräthylalkohol vom Sdp.$_{17}$ 56—58°. Die Trennung des Diäthylborsäureesters vom Äthylalkohol gelang nicht.

---

[20] Destilliert man das Gemisch aus Bortriäthyl und Chloral sofort nach dem Vermischen im Vakuum, so erhält man die Komponenten unverändert wieder zurück. Das Gemisch aus 13 g Chloral und 11 g Bortriäthyl ergab bei der Vakuumdestillation Sdp.$_{55-30}$ 25—30° 23,5 g unverändertes Gemisch.

Synthese des Esters. Zu 2,5 g Bortriäthyl (1 Molekül) werden 6,25 g Trichloräthylalkohol (1 Molekül) gegeben. Beim Erwärmen des Gemisches auf 150° entweicht sehr langsam Äthan. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurden 4 g Diäthylborsäure-trichloräthylester vom $Sdp._{12}$ 78—84° erhalten.

0,2933 g Substanz verbrauchten 13,65 ccm n/10 NaOH.

$C_6H_{12}OCl_3B$. Ber.: B 4,98 %.
Gef.: B 5,04 %.

Zu Vergleichszwecken wurde noch der Borsäure-tri-trichloräthylester, $B(OCH_2CCl_3)_3$ durch Umesterung von Borsäureäthylester mit Trichloräthylalkohol dargestellt. Der Ester bildet farblose, federförmige Kristalle vom Schmp. 84—85° und dem $Sdp._{12}$ 180—182°.

0,6101 g Substanz verbrauchten 14,85 ccm n/10 NaOH.
0,2699 g Substanz ergaben 0,7576 g AgCl.

$C_6H_6O_3Cl_9B$. Ber.: B 2,37 %; Cl 69,98 %.
Gef.: B 2,69 %; Cl 69,45 %.

Einwirkung von Bortriäthyl auf Bromal.

Reduktion des Bromals mit Bortriäthyl.

Ein Gemisch von 38 g Bromal (1 Molekül) und 16 g Bortriäthyl (ca. 1,2 Moleküle) werden in einem Thermostaten vier Tage auf 35—40° erwärmt[21]. Es entweicht ein ganz langsamer kaum sichtbarer Äthylenstrom, der mit Hilfe von Stickstoff in die mit Brom gefüllte Waschflasche abgetrieben wird. Bereits am zweiten Tage war die vorgelegte theoretische Brommenge entfärbt.

[21] Destilliert man das Gemisch aus Bortriäthyl und Bromal sofort nach dem Zusammengeben im Vakuum, so erhält man die Komponenten unverändert wieder zurück. Das Gemisch aus 22 g Bromal und 8 g Bortriäthyl ergab bei sofortiger Destillation 8 g Bortriäthyl vom $Sdp._{11}$ 15° und 19 g Bromal vom $Sdp._{11}$ 60—65°.

Erhalten wurden 23 g Äthylenbromid, berechnet 25,4 g. Das Erwärmen wurde noch zwei Tage fortgesetzt, wobei gegen Schluß die Temperatur bis auf 130° gesteigert wurde. Eine erkennbare Reaktion trat jedoch nicht mehr ein.

Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab folgende Fraktionen:

Fraktion I, $Sdp._{15}$ 45—110° . . . . . 2,5 g
Fraktion II, $Sdp._{12}$ 115—121° . . . . . 39,6 g
Verkohlter Rückstand . . . . . 4,5 g.

Fraktion II stellt den Diäthylborsäure-tribromäthylester, $(C_2H_5)_2 \cdot B \cdot OCH_2 \cdot CBr_3$, dar und zeigt bei wiederholter Destillation den $Sdp._{12}$ 117—119°. Ausbeute: 75% der Theorie.

Der Ester hat einen unangenehmen an zersetztes Bortriäthyl erinnernden Geruch. An der Luft zersetzt sich das, frisch destilliert, wasserhelle ziemlich leichtflüssige Öl unter Wärmeentwicklung und schließlicher Abscheidung weißer Kristalle von Tribromäthylalkohol.

0,4569 g Substanz verbrauchten 13,55 ccm n/10 NaOH.
0,3086 g Substanz ergaben 0,4978 g AgBr.

$C_6H_{12}OBr_3B$. Ber.: B 3,08%; Br 68,37%.
Gef.: B 3,21%; Br 68,64%.

Die Spaltung des Esters in der oben bei dem chloriertem Ester angegebenen Weise lieferte den Tribromäthylalkohol in nahezu der berechneten Menge. Auch durch Destillation mit Wasserdampf kann der Ester glatt gespalten werden.

Zur Synthese des Esters werden 15 g Tribromäthylalkohol auf einmal zu 5 g Bortriäthyl gegeben. In der Kälte findet keine Reaktion statt. Bei gelindem Erwärmen löst sich der Tribromäthylalkohol in dem Bortriäthyl auf, und im Laufe von 1—2 Stunden entweichen in langsamem gleichmäßigen Tempo 1160 ccm Äthan, berechnet 1200 ccm. Der Rückstand lieferte bei der Destillation 15,3 g Diäthylborsäure-tribromäthylester vom $Sdp._{12}$ 117—119°.

Einwirkung von Bortriäthyl auf Bromal in der Wärme. Diäthylborsäure-dibromvinylester.

$$(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot CH = CBr_2.$$

35 g Bromal (1 Molekül) tropfen im Laufe von 45 Minuten in 13 g auf ca. 90° erhitztes Bortriäthyl (1 Molekül). Jeder Tropfen bewirkt unter Zischen eine heftige Reaktion ohne nennenswerte Äthylenentwicklung. Erhalten wurden 0,5 g Äthylenbromid = 2% der Theorie. Nachdem alles Bromal eingetropft war, wurde destilliert:

Fraktion I, Sdp.$_{760}$ 40—70° . . . . . 9 g
Fraktion II, Sdp.$_{14}$ 60—80° . . . . . 3 g
Fraktion III, Sdp.$_{11}$ 98—99° . . . . . 27 g
Verkohlter Rückstand . . . . . 7,5 g.

Fraktion I siedet bei nochmaliger Destillation bei 40—42° und erweist sich als Bromäthyl. Fraktion III stellt den Diäthylborsäure-dibromvinylester dar, Ausbeute: ca. 60% der Theorie.

0,2496 g Substanz ergaben 0,3522 g AgBr.
0,5250 g Substanz verbrauchten 18,45 ccm n/10 NaOH.

$C_6H_{11}OBr_2B$. Ber.: B 3,92%; Br 59,27%.
Gef.: B 3,80%; Br 60,06%.

Zersetzung des Diäthylborsäure-dibromvinylesters mit Wasser. Beim Schütteln der Verbindung mit Wasser tritt unter starker Selbsterwärmung Zersetzung ein. 10 g der Verbindung wurden bis zum Verschwinden der Farbreaktion mit Fuchsin-Schwefliger-Säure mit Wasserdampf destilliert und das Destillat im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Erhalten wurden 7,5 g Dibromacetaldehyd-hydrat, berechnet 8,15 g.

Einwirkung von überschüssigen Bromal auf Bortriäthyl.

In einem schräg eingespannten mit Stickstoff gefüllten und Kühler versehenen Claisenkolben wurden 5,5 g Bortriäthyl (1 Molekül) mit 30 g Bromal (2 Moleküle) auf einmal versetzt. Es erfolgt eine plötzlich einsetzende äußerst stürmische und fast

momentan verlaufende Reaktion, wobei ein Teil des Bortriäthyls entwich und sich an der Luft entzündete. Nach dem Aufhören der Hauptreaktion wurde noch $1^1/_2$ Stunden auf 120° erhitzt. Es konnte keine Gasentwicklung beobachtet werden. Die Destillation des Reaktionsproduktes lieferte folgende Fraktionen:

Fraktion I, $Sdp._{12}$ 60—95° . . . . . 3 g
Fraktion II, $Sdp._{12}$ 95—105° . . . . . 3 g
Fraktion III, $Sdp._{12}$ 165—168° . . . . . 17 g.

Der Rückstand verkohlte bei ca. 200° Ölbadtemperatur unter plötzlichem starkem Aufschäumen völlig.

Fraktion III ergab folgende Analysenwerte:

0,2414 g Substanz ergaben 0,4129 g AgBr.
0,4968 g Substanz verbrauchten 8,05 ccm n/10 NaOH.

$2CBr_3 \cdot CHO$, $B(C_2H_5)_3 = C_{10}H_{17}O_2Br_6B$. Ber.: B 1,64 %; Br 72,62 %.
Gef.: B 1,78 %; Br 72,78 %.

Zersetzung der Molekülverbindung mit Wasser. Die Zersetzung der Verbindung mit Wasser erfolgt in gleicher Weise und unter den gleichen Erscheinungen wie beim Diäthylborsäuredibromvinylester beschrieben. Aus 15 g der Verbindung wurden 13 g Dibromacetaldehydhydrat erhalten.

Einwirkung von Diäthylborsäure-tribromäthylester auf Bromal.

Zu 13 g Diäthylborsäure-tribromäthylester gibt man 10,4 g Bromal. In der Kälte findet keine Reaktion statt. Beim Erwärmen des Gemisches setzt bei 130° unter Aufsieden des ganzen Kolbeninhalts plötzlich eine heftige Umsetzung ein, die nach Entfernung der Heizquelle von selbst in einigen Minuten zu Ende geht. Zum vollständigen Umsatz wird noch eine Stunde auf 140° erwärmt. Darauf wird im Hochvakuum destilliert und in folgende Fraktionen zerlegt:

Fraktion I, $Sdp._8$ 65—100° . . . . . 6,6 g
Fraktion II, $Sdp._3$ 168—170° . . . . . 10,5 g
Verkohlter Rückstand . . . . . 5,0 g.

Fraktion II stellt die Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung: $CBr_3 \cdot CHO$, $(C_2H_5)_2B \cdot O \cdot CH_2 \cdot CBr_3$ dar.

0,3563 g Substanz verbrauchten 7,55 ccm n/10 NaOH.
0,1574 g Substanz ergaben 0,2817 g AgBr.

$C_8H_{13}O_2Br_6B$. Ber.: B 1,75 %; Br 75,94 %.
Gef.: B 2,28 %; Br 76,16 %.

Bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe muß man das Ölbad bis auf 240° erhitzen, um überhaupt ein Destillat zu erzielen. Hierbei tritt völlige Zersetzung unter lebhaftem Aufschäumen ein, wobei Bromwasserstoff und Dibromacetaldehyd entweichen. Der Dibromacetaldehyd wurde als Glyoxim (Schmp. 177°)[22] nachgewiesen. Aus dem völlig verkohlten Rückstand kann Tribromäthylalkohol isoliert werden.

Zersetzung der Verbindung mit Wasser. 10 g der Verbindung wurden mit 30 ccm Wasser längere Zeit unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Der auskristallisierte Tribromäthylalkohol wurde abfiltriert, das Filtrat zehnmal mit kleinen Portionen Äther ausgeäthert. Erhalten wurden 3,9 g Tribromäthylalkohol (berechnet 4,46 g) und 4,4 g Dibromacetaldehydhydrat.

Versuch zur Reduktion von 1,1,1-Trichloraceton mit Bortriäthyl.

32,2 g Trichloraceton (1 Molekül) läßt man unter Kühlung mit Eis-Kochsalzgemisch in 24 g Bortriäthyl (1 Molekül) eintropfen. Es tritt keine erkennbare Reaktion ein. Nach 6stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch 12 Stunden lang zum gelinden Sieden des Bortriäthyls erhitzt. Eine Äthylenabspaltung trat nicht ein. Bei der Destillation des Gemisches wurden neben verharzten Produkten 22 g Bortriäthyl und 25 g Trichloraceton wiedergewonnen.

---

[22] Wittorf, C. **1900**, II, 29.

Versuch zur Reduktion vor Benzil mit Bortriäthyl.

Eine Lösung von 8 g Benzil (1 Molekül) in 80 ccm Äther läßt man in 6 g Bortriäthyl (2 Moleküle) eintropfen. Hierauf wird der Äther abdestilliert und das schwach rötlich gefärbte Gemisch 2 Stunden auf 100—125° erwärmt. Irgend eine Reaktion oder Äthylenabspaltung war nicht zu beobachten. Bei der Aufarbeitung wurden neben verharzten Produkten 4,5 g Bortriäthyl und 5 g Benzil zurückgewonnen.

Reduktion von Benzaldehyd mit Bortriäthyl.

In 10 g Bortriäthyl (1,1 Moleküle) läßt man 10,6 g Benzaldehyd (1 Molekül) eintropfen, wobei eine intensiv gelb-grüne Farbe auftritt. Beim allmählichen Anwärmen des Reaktionsgemisches beginnt beim Siedepunkt des Bortriäthyls (100°) eine langsame Äthylenentwicklung, die durch 4stündiges Erhitzen unter langsamer Temperatursteigerung bis 200° (Ölbadtemperatur) beendet wird. Erhalten wurden 12 g Äthylenbromid (berechnet 18,7 g). Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab 10,3 g Diäthylborsäure-benzylester, $(C_2H_5)_2 \cdot B \cdot OCH_2C_6H_5$, vom Sdp.$_{16}$ 114—115° als nahezu farbloses Öl, das sich an der Luft unter Oxydation und Erwärmen zersetzt. Ausbeute ca. 60 % der Theorie.

1,0368 g Substanz verbrauchten 59,2 ccm n/10 NaOH.

$C_{11}H_{17}OB$. Ber.: B 6,15 %.
Gef.: B 6,18 %.

Zur Spaltung des Esters wurden 8 g mit 100 ccm Methylalkohol versetzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Erhalten wurden 4,5 g (berechnet 4,9 g) Benzylalkohol vom Sdp. 199—206°.

Reduktion von p-Chlorbenzaldehyd mit Bortriäthyl.

15 g p-Chlorbenzaldehyd (1 Molekül) werden auf einmal in 12,5 g Bortriäthyl (ca. 1,2 Moleküle) eingetragen. Hierbei tritt eine intensiv kanariengelbe Farbe auf. Beim Erwärmen löst sich der Aldehyd

in dem Bortriäthyl auf, und bei 100° Badtemperatur beginnt eine mäßige gleichbleibende Äthylenentwicklung, die nach dreistündigem Erhitzen unter Steigerung der Temperatur bis auf 180° beendet wird. Erhalten wurden 18 g Äthylenbromid (berechnet 21,62 g) = 84 % der Theorie. Bei der anschließenden Vakuumdestillation werden 20 g Diäthylborsäure-p-chlorbenzylester, $(C_2H_5)_2 \cdot B \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, vom Sdp.$_{16}$ 141,5—142° erhalten. Der Ester bildet ein farbloses leicht oxydables Öl von unangenehmem an zersetztes Bortriäthyl erinnernden Geruch.

0,1244 g Substanz ergaben 0,0841 g AgCl.

$C_{11}H_{16}OClB$. Ber.: Cl 16,85 %.
Gef.: Cl 16,72 %.

Die ebenso wie bei dem Diäthylborsäure-benzylester ausgeführte Spaltung ergab aus 9,5 g des Esters 6 g p-Chlorbenzylalkohol vom Schmp. 73° (berechnet 6,4 g).

Reduktionen mit Aluminiumtriäthyl.

Das Aluminiumtriäthylätherat wurde genau nach den Angaben von E. Krause[23] durch Umsetzung von Äthyl-magnesium-bromid mit Aluminiumchlorid hergestellt. Die Ausbeuten entsprachen auch bei doppeltem Ansatz den von Krause angegebenen.

Die Reduktionsversuche wurden in einem 750 ccm fassenden Dreihalskolben ausgeführt, dessen mittlerer Tubus eine gut funktionierende Rührvorrichtung und das Gaseinleitungsrohr trug. Auf den einen Seitentubus war ein oben mit Chlorkalziumrohr und Gasableitungsrohr versehener Kugelkühler aufgesetzt, während der andere Seitentubus mit einem Tropftrichter versehen war. Bei festen unter 100° schmelzenden Substanzen wurde ein Tropftrichter mit Wasserdampfmantel benutzt. Im übrigen wurden die Versuche wie beim Bortriäthyl angegeben ausgeführt, mit der Abweichung, daß nach beendeter Reaktion das Reaktionsgemisch unmittelbar, nach Zusatz von Äther, mit Wasser oder Säure zersetzt wurde. Die Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne Lösungsmittel ausgeführt.

[23] E. Krause, B. **56**, 471 (1923).

Reduktion von 1,1,1-Trichloraceton mit Aluminiumtriäthylätherat.

Zu einer Auflösung von 10,3 g Alumininiumtriäthylätherat (1 Molekül)[24] in 25 ccm Äther tropfen 9,8 g Trichloraceton (1 Molekül) in 25 ccm Äther. Es entweicht ein gleichmäßiger Strom von Äthylen. Erhalten: 1400 ccm Äthylen, berechnet 1300 ccm. Das Reaktionsgemisch wird durch Zugabe von Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes werden 6,5 g 1,1,1-Trichlorisopropylalkohol (Isopral) vom $Sdp._{12}$ 53—55° und dem Schmp. 50° erhalten, Ausbeute 65,3 %.

Reduktion von Monochloraceton mit Aluminiumtriäthylätherat.

Zu 16,96 g auf 80° erwärmtes Aluminiumtriäthylätherat (1 Molekül) tropfen 9,3 g Monochloraceton (1 Molekül). Jeder Tropfen erzeugt eine fast augenblicklich verschwindende gelbgrüne Färbung. Äthylen entweicht im gleichmäßigen Strom. Nach vollendetem Eintropfen wurde noch eine halbe Stunde unter Rühren auf 80—100° erwärmt. Erhalten wurden 14,5 g Äthylenbromid, berechnet 18,8 g. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von 200 ccm Äther mit der berechneten Menge (144 ccm) 2 n-Schwefelsäure zersetzt, die Ätherlösung mit verdünnter Bikarbonatlösung durchgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand ergab bei der Destillation 6,55 g Monochlorisopropylalkohol vom $Sdp._{80}$ 78—81° = 70 % der Theorie.

Reduktion von 1,1,1-Trichloracetophenon mit Aluminiumtriäthylätherat.

Zu einer Lösung von 8 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Molekül) in 20 ccm Äther läßt man 9,1 g Trichloracetophenon (1 Molekül)

[24] Für die Berechnung wurde die von Krause angegebene Formel für Aluminiumtriäthylätherat, $4\,Al(C_2H_5)_3$, $3\,(C_2H_5)_2 \cdot O$, verwendet, obwohl dieselbe wahrscheinlich durch die einfachere Formel $Al(C_2H_5)_3$, $(C_2H_5)_2 \cdot O$ zu ersetzen ist.

in 20 ccm Äther eintropfen. Das Gemisch blieb farblos. Nach kurzem Anwärmen entweicht ein gleichmäßiger Strom von Äthylen. Nachdem alles eingetropft war, wurde bis zum Aufhören der Gasentwicklung im Sieden gehalten. Erhalten wurden 986 ccm Äthylen, berechnet 975 ccm. Durch Zersetzen und Aufarbeiten wurden 8,8 g Trichlormethyl-phenyl-carbinol als schwach gelbliches Öl vom $Sdp._{14}$ 145° erhalten. Ausbeute 90 % der Theorie. Es gelang nicht, das Öl zum Erstarren zu bringen. In der Literatur ist der Schmelzpunkt 37° angegeben.

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Benzil.

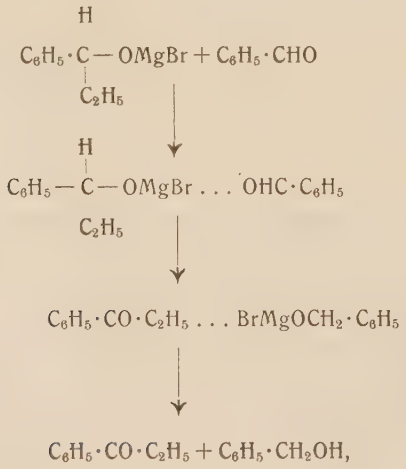
Zu einer Auflösung von 8,2 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Molekül) in 20 ccm Äther läßt man eine Lösung von 12 g Benzil (1 Molekül) in 190 ccm Äther eintropfen. Hierbei tritt eine tiefbraunrote Färbung auf ohne Gasentwicklung. Beim Erwärmen entweicht ein gleichmäßiger langsamer Strom von Äthylen. Erhalten wurden 545 ccm, berechnet 1230 ccm = 42 % der Theorie. Aus der nach dem Zersetzen erhaltenen ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes kristallisieren beim Einengen 5 g Benzoin aus, entsprechend 40 % der Theorie. Das Benzoin zeigte nach dem Umkristallisieren den Schmp. 131,5°.

Das nach dem Abtrennen des Benzoins erhaltene ätherische Filtrat lieferte nach dem Abdestillieren des Äthers 7 g eines gelben Öles vom $Sdp._{14}$ 189—192°, das aus einem Gemisch verschiedener durch eine kernsynthetische Reaktion entstandener tertiärer Alkohole besteht. Es gelang nicht aus diesem Öl ein einheitliches Produkt zu isolieren.

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Benzaldehyd.

Zu 16,96 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Molekül), das auf 80° erwärmt ist, läßt man unter Rühren 10,6 g Benzaldehyd (1 Molekül) zutropfen. Jeder Tropfen erzeugt unter starker Reaktion und Äthylenentwicklung eine vorübergehende Braunfärbung, die gegen Ende der Reaktion in gelb-grün übergeht. Gleichzeitig wird der Äther aus dem Aluminiumtriäthylätherat in Freiheit gesetzt und

siedet zunächst in den Rückflußkühler hinein. Nach Ablassen des Kühlwassers wurde der Äther, um ein höheres Erwärmen zu ermöglichen, vorsichtig abdestilliert. Die gleiche Erscheinung tritt bei allen beschriebenen Reaktionen mit Aluminiumtriäthyl-ätherat, welche ohne Anwendung eines Lösungsmittels ausgeführt wurden, auf. Die erhaltene Menge Äthylenbromid betrug 1,8 g, berechnet 18,7 g, ca. 10 % der Theorie. Nach Zugabe von 150 ccm Äther wurde das Reaktionsgemisch mit der berechneten Menge (144 ccm) 2 n-Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Lösung ergab nach der üblichen Aufarbeitung und Destillation, neben verharzten Produkten (3,5 g), eine Hauptfraktion vom $Sdp._{10}$ 93–98° (9,1 g), die aus einem Gemisch von Benzylalkohol und Phenyl-äthyl-carbinol besteht. Die Fraktion wurde zur Trennung der beiden Alkohole in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben mit 10 g ausgeglühtem und gepulvertem Kalziumchlorid 45 Minuten auf 100° erwärmt und dann 7 Stunden stehen gelassen. Die entstandene Chlorkalziumverbindung des Benzylalkohols wurde mit absolutem Äther ausgewaschen. Aus der ätherischen Lösung erhielt man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes 7,5 g Phenyläthyl-carbinol, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, vom $Sdp._{10}$ 98° = 62,5 % der Theorie. Eine Prüfung auf Propiophenon, das sich nach Meisenheimer bei einem Überschuß von Aldehyd nach folgender Gleichung bildet:



mit Dinitrophenyl-hydrazin[25], die hier und bei allen folgenden Versuchen angestellt wurde, ergab dessen Abwesenheit. Durch Zersetzen der Chlorkalziumverbindung wurden 1,3 g Benzylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2OH$, vom Sdp.$_{10}$ 89° erhalten (= 12 % der Theorie).

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf p-Chlorbenzaldehyd.

Zu 16,96 g auf 100° erwärmtes Aluminiumtriäthylätherat (1 Molekül) läßt man 14,5 g geschmolzenen p-Chlorbenzaldehyd (1 Molekül), der sich in einem mit Dampf geheiztem Tropftrichter befindet, eintropfen. Jeder Tropfen verursacht eine lebhafte, von Äthylenentwicklung begleitete Reaktion, unter Bildung der bereits mehrfach beobachteten gelb-grünen Färbung. Erhalten wurden 4 g Äthylenbromid, berechnet 18,7 g = 21 % der Theorie. Das Reaktionsgemisch wurde in der oben angegebenen Weise zersetzt und lieferte 12,3 g eines Gemisches von p-Chlorbenzylalkohol und p-Chlorphenyl-äthyl-carbinol vom Sdp.$_{14}$ 128—130°. Das Gemisch wurde, wie beschrieben, mit Chlorkalzium getrennt und ergab 8,2 g p-Chlorphenyl-äthyl-carbinol (= 52 % der Theorie), $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, als farbloses Öl vom Sdp.$_{10}$ 120—121° und 3,6 g p-Chlorbenzylalkohol, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$, vom Schmp. 73° (= 25 % der Theorie).

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Anisaldehyd.

Zu 16,96 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Molekül), das auf 80° erwärmt ist, läßt man 13,6 g (1 Molekül) Anisaldehyd langsam eintropfen. Jeder Tropfen reagiert heftig unter Bildung einer zuerst verschwindenden, später bleibenden braunen Farbe. Äthylen entweicht in geringen Mengen; erhalten wurden 0,8 g Äthylenbromid = 4,3 % der Theorie.

Die oben bereits mehrfach beschriebene Zersetzung und Aufarbeitung ergab als Hauptfraktion 13 g eines Gemisches von Anisalkohol und p-Methoxy-phenyl-äthyl-carbinol vom

[25] Meisenheimer, A. **446**, 82 (1926).

Sdp.$_9$ 132—135°. Das Gemisch lieferte nach der Trennung mit Chlorkalzium neben verharzten Produkten 8 g p-Methoxy-phenyl-äthyl-carbinol, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$ (= 50 % der Theorie), vom Sdp.$_9$ 135,5° und 0,7 g Anisalkohol, $CH_3OC_6H_4 \cdot CH_2OH$, vom E.P. 17° (= 5,1 % der Theorie).

Einwirkung von Aluminiumtriäthylätherat auf Zimtaldehyd.

Zu einer Lösung von 10,4 g Aluminiumtriäthylätherat (1 Molekül) in 20 ccm Äther läßt man eine Lösung von 9 g Zimtaldehyd (1 Molekül) in 20 ccm Äther zutropfen. Jeder Tropfen reagiert heftig unter vorübergehender tiefer Braunfärbung. Eine Äthylenentwicklung wurde nicht beobachtet. Nach dem Eintropfen wurde noch eine Stunde zum gelinden Sieden des Äthers erhitzt. Bei der Zersetzung und Aufarbeitung wurden 9 g Styryl-äthyl-carbinol, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, vom Sdp.$_{14}$ 143—144° erhalten (= 95 % der Theorie).

Einwirkung von Zinkdiäthyl auf p-Chlorbenzaldehyd.

Zu 10 g Zinkdiäthyl (1,1 Molekül) tropfen ziemlich rasch 10 g geschmolzenen p-Chlorbenzaldehyds (1 Molekül). Unter schwacher Selbsterwärmung färbt sich das Gemisch über gelb-grün nach orange-braun. Eine Gasentwicklung wurde nicht beobachtet. Beim gelinden Anwärmen setzte plötzlich bei 40° unter Aufschäumen eine heftige Äthylenentwicklung ein, die nach wenigen Sekunden aufhörte, wobei das vorher braungefärbte Reaktionsgemisch nahezu farblos wurde. Durch die heftige Reaktion wurde der größte Teil des Äthylens von dem in der Waschflasche vorgelegten Brom nicht absorbiert, so daß dessen Menge nicht festgestellt werden konnte. Nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 100° wurde in der üblichen Weise zersetzt und bei der Aufarbeitung 8,6 g eines Gemisches von p-Chlorbenzylalkohol und p-Chlorphenyläthylcarbinol vom Sdp.$_{14}$ 128—130° erhalten. Die Trennung des Gemisches mit Chlorkalzium ergab 3,8 g p-Chlorphenyl-carbinol (= 38 % der Theorie) vom Sdp.$_{14}$ 129° und 4,5 g p-Chlorbenzylalkohol (= 45 % der Theorie) vom Schmp. 73°.

Einwirkung von Äthyl-magnesium-bromid auf p-Chlorbenzaldehyd.

Zu einer aus 20,3 g Bromäthyl, 4,86 g Magnesium und 50 ccm Äther bereiteten Lösung von Äthyl-magnesium-bromid (2 Moleküle) tropfen bei Zimmertemperatur unter Rühren 14,05 g p-Chlorbenzaldehyd (1 Molekül) in 50 ccm Äther. Es wurde keine erkennbare Reaktion noch Gasentwicklung beobachtet. Nach dem Eintropfen des Aldehyds wurde 2 Stunden zum gelinden Sieden des Äthers erhitzt, und nach weiterem 12stündigen Stehen bei Zimmertemperatur das Reaktionsgemisch mit Ammoniak und Ammonchlorid zersetzt. Die ätherische Lösung ergab nach dem Aufarbeiten 15 g p-Chlorphenyl-äthyl-carbinol vom $Sdp._{14}$ 129° (= 90% der Theorie). Durch Behandeln mit Chlorkalzium ließ sich aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt kein p-Chlorbenzylalkohol isolieren. Auch p-Chlor-propiophenon ließ sich mit Dinitro-phenyl-hydrazin nicht nachweisen.

Einwirkung von Zinntetraäthyl auf Chloral.

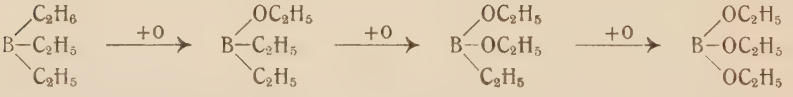
5,9 g Chloral (1 Molekül) und 9,4 g Zinntetraäthyl (1 Molekül) wurden in einem mit Stickstoff gefüllten Bombenrohr eingeschmolzen und 3 Stunden auf 155° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation wurden die Komponenten neben kleinen Mengen von Zersetzungsprodukten (Triäthylzinnchlorid, Diäthylzinndichlorid) unverändert zurückerhalten. Bei zwei weiteren Versuchen, bei denen die Komponenten im Bombenrohr 4 Stunden auf 230° bzw. 6 Stunden auf 170° erhitzt wurden, trat völlige Verkohlung des Reaktionsgemisches ein.

Versuche zur Darstellung von Mono- und Diäthylborsäure-äthylester.

Bei der Spaltung der verschiedenen oben beschriebenen Diäthylborsäureester, z. B. des Diäthylborsäure-trichloräthylesters, durch Erwärmen mit Alkohol entstand neben dem, dem angewandten Aldehyd entsprechenden Alkohol der Diäthylborsäure-äthylester.

Da es mir nicht gelingen wollte, den Ester durch fraktionierte Destillation vom Alkohol zu trennen, versuchte ich diesen einfachsten alkylierten Borsäureester vom Bortriäthyl ausgehend darzustellen.

Nach Frankland[26] erhält man bei der vorsichtig geleiteten Autoxydation des Bortriäthyls mit Luft und Sauerstoff als Endprodukt den Äthylborsäure-diäthylester, $C_2H_5 \cdot B(OC_2H_5)_2$, als farblose nicht selbstentzündliche Flüssigkeit vom Sdp. 95—125° unter Zersetzung, die sich im Vakuum jedoch unzersetzt destillieren lassen soll (Siedepunkt ist nicht angegeben). Die von mir durchgeführten Versuche über die Autoxydation des Bortriäthyls haben zu dem Ergebnis geführt, daß das Endprodukt der Autoxydation der Borsäure-triäthylester ist, und daß es nicht möglich ist, die einzelnen nebeneinander entstehenden Oxydationsprodukte, den Diäthylborsäure-äthylester, den Äthylborsäure-diäthylester und den Borsäure-triäthylester, welche sich nach folgendem Schema bilden:



in reiner Form zu isolieren. Rein erhält man nur das letzte Oxydationsprodukt, den Borsäure-triäthylester. Auf Grund meiner Beobachtungen muß es zweifelhaft erscheinen, daß Frankland den Monoäthylborsäure-diäthylester in reiner Form in den Händen gehabt hat.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Durch 28 g Bortriäthyl wurden im Verlaufe von 14 Tagen 30 Liter Luft hindurchgeleitet, bis auch bei raschem Durchleiten keine Selbsterwärmung mehr festgestellt werden konnte. Trotz des aufgesetzten langen Kugelkühlers geht hierbei ein Teil der äußerst leicht flüchtigen Substanz verloren. An dem Chlorkalziumrohr, mit dem der Kühler oben verschlossen ist, scheiden sich dauernd voluminöse Kristallhaufen von Borsäure ab.

---

[26] Frankland, A. **124**, 129f. (1862); Proc. of the royal soc. of London, **XXV**, 165 (1876/77).

Da sich die entstehenden Verbindungen in ihrem Borgehalt nur verhältnismäßig wenig unterscheiden, und die Bestimmung des Kohlenstoffs in borhaltigen Substanzen infolge der Borcarbidbildung unsicher ist, habe ich die Zusammensetzung dieser Substanzen durch die Äthoxylbestimmung nach dem neuen von Vieböck[27] angegebenen mikroanalytischen Verfahren ermittelt. Vorher habe ich mich am Borsäure-triäthylester von der Brauchbarkeit der Methode für die Untersuchung dieser Substanzen überzeugt. Eine Gefahr, daß auch die am Bor stehenden Äthylgruppen im Mono- bzw. Diäthylborsäureester beim Erhitzen mit der Jodwasserstoffsäure als Jodäthyl abgelöst werden könnten, besteht nicht, da bereits von Frankland nachgewiesen worden ist, daß das Bortriäthyl selbst bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure nur eine Äthylgruppe unter Äthanabspaltung verliert.

Die Analysen der wie oben beschrieben behandelten Substanz ergaben folgende Werte:

0,0345 g Substanz verbrauchten 26,2 ccm n/10 S_2O_3''.
0,0392 g Substanz verbrauchten 29,55 ccm n/10 S_2O_3''.

OC_2H_5. Gef.: 57,01 %; 56,60 %.

Für Monoäthyl-borsäure-diäthylester berechnet sich ein Äthoxylgehalt von 69,32 %.

Die Oxydation ist also noch nicht bis zu dieser Verbindung vorgeschritten. Bei der weiteren Behandlung des Oxydationsproduktes mit Luft nimmt der Äthoxylgehalt nicht mehr zu, sondern bleibt, wie übereinstimmend in mehreren Versuchen gezeigt werden konnte, bei diesem Wert konstant stehen. Trotzdem gelingt es aber nicht durch eine fraktionierte Destillation im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck eine einheitliche Verbindung zu isolieren.

Das Reaktionsgemisch wurde nunmehr zum Zwecke weiterer Oxydation in einer Sauerstoffatmosphäre geschüttelt und durch von Zeit zu Zeit entnommene Proben der Verlauf der Reaktion

---

[27] Vieböck, B. **63**, 2818 (1930).

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Meerwein,

unter dessen Leitung die vorstehende Arbeit entstand, danke ich an dieser Stelle nochmals für die große Anteilnahme und dauernde Förderung während meiner gesamten Marburger Studienjahre.

Lebenslauf.

Am 21. Mai 1906 wurde ich, Hermann Majert, als Sohn des 1933 verstorbenen Oberingenieurs Walther Majert und seiner Gemahlin Eugenie geb. Bertram zu Dillingen (Saar) geboren. Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Meine Schulausbildung erhielt ich auf den Realgymnasien zu Mühlheim (Ruhr), Ostern 1915 bis Ostern 1920; Elberfeld, Ostern 1920 bis Ostern 1921; Dessau, Ostern 1921 bis Ostern 1923, und Goslar (Harz), Ostern 1923 bis März 1926. Das Abiturientenexamen bestand ich Anfang März 1926 in Goslar.

Vom Wintersemester 1926/27 bis zum Sommersemester 1929 studierte ich an der Technischen Hochschule zu Danzig-Langfuhr allgemeinen Maschinenbau und Elektrotechnik und hörte Vorlesungen über anorganische und organische Experimentalchemie.

Im Wintersemester 1929/30 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Marburg und bestand dort das erste Verbandsexamen, verbunden mit der Prüfung in Physik, am 18. Dezember 1930, das zweite Verbandsexamen, verbunden mit der Prüfung in physikalischer Chemie, am 15. Januar 1932. Vom 19. Januar 1932 bis zum 19. Januar 1934 war ich mit der vorliegenden Untersuchung beschäftigt. Seit dem 1. April 1934 bin ich bei der J. G. Farbenindustrie, Wolfen, Filmfabrik, beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren in Danzig die Herren:

Fischer, Hasenkamp, Jahn, Lemke, Lorenz, Pohlhausen, Ramsauer, Schilling, Schmidt, Schulze-Pillot, v. Wartenberg, Woernle, Wohl;

in Marburg die Herren:

Baars, Criegée, Krollpfeiffer, Meerwein, Neumann, Reiff, Strecker, Thiel und Wittig.

Ihnen allen bin ich für die rege Anteilnahme an meiner Ausbildung zu großem Dank verpflichtet.